

Ref. # 16

Query/Command : prt ss 6 all 108

108/119 DWPI - (C) Derwent

AN - 1978-46921A [26]

TI - Treating waste liq. contg. heavy metals and/or cyanide - by high speed flow between electrodes of electrolyte cell, used for treating liq. from metal surface treatment

DC - D15 J03 M28

PA - (NIFI-) NIPPON FILTER KK

NP - 1

NC - 1

PN - JP53057177 A 19780524 DW1978-26 \*

PR - 1976JP-0132659 19761104

IC - C02C-005/12

AB - JP53057177 A

Method comprises using an electrolytic cell equipped with electrodes consisting of an anode made of an insoluble electrode and a cathode arranged at a narrow space, passing electrolytic soln. through the narrow spaces and treating it electrochemically at high speed without causing air agitation and concn. polarisation of the electrolytic soln. and so as to cause forced turbulent flow agitation at the surface of electrodes.

- Waste liq. is passed as a high speed ascending flow through the spaces between the electrodes to cause anodic oxidative decompsn. at the anode and/or to deposit electrolytically and reductively heavy metals. The electrolytic soln. is caused to overflow from the top of the cell and is fed from the bottom of the cell to form a circulating path, thus repeating electrolytic treatment.

- Waste liq. contg. heavy metals (Cu, Zn, etc.) and cyanide from metal surface treating process can be treated in closed system, and heavy metal ions can be recovered as metals of high purity, and cyanide is decomposed oxidatively and recovered as powdery hydroxide and salt.

MC - CPI: D04-B05 D04-B07 J01-D J03-B M11-B06CPI: D04-B05 D04-B07 J01-D J03-B M11-B06

UP - 1978-26

Search statement 7

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

## 公開特許公報

昭53—57177

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>

識別記号

⑥日本分類

庁内整理番号

④公開 昭和53年(1978)5月24日

C 02 C 5/12

1 0 2

13(7) A 21

6439—4 A

91 C 9

7506—46

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 8 頁)

④高速流の形で廃液を処理する方法と装置

⑦発明者 白石正之

東京都府中市八幡町3-5-28

②特 願 昭51—132659

①出 願 人 日本フィルター株式会社

②出 願 昭51(1976)11月4日

東京都大田区大森北1丁目1番

⑦発明者 飛谷康隆

11号

横浜市戸塚区吉田町1101-1

③代理人 弁理士 中村 稔

外4名

## 明 細 書

1 発明の名称 高速流の形で廃液を処理する方法と装置

2 特許請求の範囲

1) 不溶性廃液からなる廃液と溶媒とを一对とする攪拌対の装置をもつ溶解槽を使用し、溶解槽の両液間の間隙を隔壁間隔として上記のように攪拌対に配設され、該隔壁間隔のところを溶解液が通過するとき空気混入をすることなく、該液が電気化学的作用を受ける間に水圧、水流速によつて側面乱流攪拌が隔壁間隔に発生するようにし、溶解液の濃度分極を生起することなく高速流で溶解処理し、該溶解槽下部より前記溶解対隔壁間へ溶解液が高速上昇流を形成して通過する際に隔壁において酸化分解処理し及び(又は)溶解液において同様の重金属を還元電析処理し、溶解液は溶解槽上部より排出し、再び前記槽下部より流入する循環路を形成し、かようにして溶解処理が連続えられることを特徴とする重金属及び(又は)青化物含有廃液を高速流の形で

処理する方法。

2) 溶解処理又は溶解処理槽内に溶解槽を設け、二基槽となし、該溶解槽下部より前記溶解槽の隔壁を高速上昇流の形で不溶性廃液からなる溶解液と溶媒とで構成される溶解液で通過せしめて、廃液を溶解液において酸化分解処理し及び(又は)溶解液において同様の重金属を還元電析処理し、その後に溶解液は溶解槽上部の側面溢流口より前記溶解槽に流入する循環処理回路を形成し、この回路により溶解液は連続して前記溶解槽と溶解槽との間を高速流で通過し、かようにして溶解液で廃液を溶解処理する特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3) 溶解液を溶解処理する際に溶解液が溶解槽内部の底部に向けて加圧噴出して乱流を生起し溶解液が高速上昇流となつて溶解槽内を通過し、該溶解槽中に溶解が行われる特許請求の範囲第1項及び2項に記載の方法。

4) 特許請求の範囲第1、2又は3項に記載の方法を実施するための装置。

## 2 発明の詳細な説明

本発明は重金属イオン及び（又は）青化物を含む廃液または廃液中の重金属成分は金属表面処理の作業溶液又は浴液回収槽、停止水洗槽或は回分式多段同濃度水洗槽の第1段目の水洗槽又は各種方式の水洗浴槽中の水洗水を循環して逐段的に浄化精製するか或は回分式に浄化精製しているイオン交換樹脂等より、断続または連続、又は定期的若しくは周期的に排出される廃液または循環液から重金属及び（又は）青化物を回収処理するに当り、高濃度濃縮回路が形成される廃液濃縮槽を併設して該濃縮液を再処理する方法及びその装置に関する。

近年金属の製造又は金属処理工程で使用し尽くされた各種濃度の重金属イオン及び（又は）青化物を含む水洗排水はこれをイオン交換樹脂方法又は蒸気濃縮方法等によつて精製することにもつぎこれから水洗水の回収又は精製重金属イオン溶液の回収が比較的容易に行える様になりつつある。しかし高濃度の重金属イオン及び（又は）青化物

スラッジの処理が再び問題化するという欠点を有する。

従つて本発明の目的は、前記の諸欠点を取り除き、高濃度の重金属イオン及び（又は）青化物含有液を処理して有効に回収するにある。本目的達成のために該液の貯留を熱濃縮が二重槽になつていて該二重槽の内槽に加熱管を配設してなる槽を設け、この外槽に該液を導入し、この導入液を加圧して内槽底部に供給し、高圧上昇気泡を発生せしめて気液混濁を通過させ、高濃度で熱濃縮上において濃縮液（蒸気）を蒸発処理し、蒸気上に蒸気凝液中の重金属イオンを還元電析せしめて重金属を金属として回収する装置となす。かくして蒸気凝液を通過した濃縮液は内槽上部循環の出口より外槽中に流出し、外槽中で循環しながら攪拌され再び加圧されて内槽底部に供給される。かように循環処理回路を形成することによつて処理工程を簡便化し高濃度濃縮を短時間で達成し高濃度濃縮液を還元分解すると共に重金属イオンを金属として還元析出して回収する。さらには前記

特開第33-57177の

を含む前記作業溶液、浴液回収槽、各種方式の第1段目の水洗槽、水回収イオン交換装置等よりの濃液及び高濃液については直ちに前記方法を適用することが出来ず、イオン交換処理方法を適用しようとするればこれらを低濃度にならねばならずそのため水又は別途の用水又は新水にて希薄にしてから処理することになるが実際にはかような希釈処理は不可能に近いと共に新たな水を多量に必要とする不経済性が指摘されるものである。一方高濃度濃縮方法によっても蒸気、蒸気凝液中に蓄積した不純物としての界面活性剤、各種吸着剤、並びに多量の同種重金属イオン以外の他種重金属等が重金属イオン及び（又は）青化合物と共に同一条件のもとに全て濃縮されてしまうので、重金属及び（又は）青化合物の循環されたい状態での回収とならず該目的を達しえない。又高濃度濃縮された液として回収が達成されたとしても再処理中に前記不純物が蓄積して作業溶液中での操作を妨害する不都合が生ずる。さらには薬品処理による塩基中和を行うとすれば薬品代が高むと共に発生する水酸化物

濃縮処理回路を用いて処理を行うに当り循環中の濃縮液が完全に精製される過程にて槽内内槽の蒸気凝液を通過する際、重金属イオン又は青化合物濃度が低下すると共に処理効率も低下する。このように処理効率が低下した段階で高濃度濃縮を完了し二重槽から濃縮液を抜き出し、別途に設けた濃縮中和処理槽に濃縮液を導き高濃度重金属を水酸化金属に水酸化し、青化物を還元分解して無害となし、これらを蒸気加熱式濃縮装置に導入して重金属を粉状で回収し、蒸気水分は凝縮した後これを水回収イオン交換装置に導入し精製水となす。かようにして本発明は閉鎖回収装置を形成する方式を提供するものでもある。

本発明の原理は、金属製造又は金属表面処理の作業溶液又は浴液回収槽の浴液更新時に発生される濃厚濃液、水洗水の濃厚濃液、水洗水循環回路に用いるイオン交換装置のイオン交換樹脂再生時に発生する濃厚濃液等の濃液中の濃液に含有された重金属イオン及び（又は）青化物を貯留させる貯留槽を外槽とし、該貯留と共に高濃度濃縮を行



塩化銅重金属イオン及び（又は）貴化銅イオンを捕獲させて脱イオン化して水処理のための用水として回収を行うイオン交換装置 5（ここでイオン交換装置以外の脱イオン処理装置を適用しても良い）が示されており、又その前後図取組 11 及び 12 が示されている。この系路 1 からは重金属イオン及び（又は）貴化銅の放出又は放流は全くなされない。イオンの脱着装置並びに脱イオン精製水の水洗水としての再利用が完全になされる。かくして系路 1 より定額または定時的に槽 1、2、3 から溶液が導管 8、7、6 よりそれぞれ排出され、脱イオン装置 5 からは脱着装置された重金属イオン又は貴化銅が脱着を再生した貴化銅液又は脱着液として導管 9 より定期的に排出される。図 6 構造より排出される重金属イオン及び（又は）貴化銅含有高濃度溶液は導管 10 より 12 を通り直送貯槽を兼ねた処理槽である 2 重濃縮槽を構成する外槽 31 に投入するが、<sup>又は</sup> 濃縮槽と装置よりの脱着液が大容積である場合には脱着液を計測移送する元々高濃度液（脱着）導管 10 のポンプ 29、

特開 53-57177(4) 図 1 を用いて導管 14、20、22 として乱流発生ノズル管 38 から高濃度溶液内槽 33 の底部へ導入されても良く、いずれの場合にも該高濃度液に曝しては外槽 31 に溶液が充満するまで内槽 33 が浮き上がりぬば浮刀防止導管 36 の弁を開いて脱着を導入する。

次に二重濃縮装置の構造系 3 は外槽 31 中に内槽 32 を配設して二重槽を形成する。外槽液はポンプ 29 によつて導管 28、29、20、図 1、導管 22 としてノズル管 38 を通つて内槽液部から内槽 32 へ流れ込む。内槽 32 は外槽の水位の若干にて上げ延伸部にして、槽内液面近傍より脱着（高濃度）液を導入して乱流を発生せしめるノズル管を設けることにより液面に向つて溶液が充満してしかも上昇部となり槽上部に高濃度で残れる体になる。該ノズル管上部には噴流と渦巻とに同調（5-10 単位）を置き高濃度を確保して配設し液面を通過する高濃度液が乱流状態を伴つて高濃度で通過する体で内槽内部平面は室面以外の空間が形成されない体で配設される。かくし

て高濃液は内槽上部の側開口 26、27（電極板に対して直角方向を側開口とする）より溢流して外槽 31 に投入し、<sup>（投入した）</sup> 高濃液は高濃度で脱着され濃度が均一に高濃された状態で外槽 31 の一端に集合する導管 28 よりポンプ 29 により加圧され導管 20、図 1、導管 22、次いで乱流発生ノズル管 38 より内槽 32 底部ノズル口から噴出して高濃、乱流となり、上昇部となつて液面間を通過しながら電解槽が通行する電解液の循環回路を形成している。この際外槽 31 と内槽 32 との液面が一定となるように噴流を行う監視装置 35 が設けられている。

而して、溶液中の重金属イオン及び（又は）貴化銅は高濃上昇部を通過により、重金属イオンは例えば硫酸銅溶液の場合には溶液において

$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}(\text{金属})$  の反応が行われ Cu が還元され金属として回収される。

溶液において

$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e$  となり電解槽（内槽）中においては全体として、

$\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{金属}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  となつて電解が実施する。又溶液中の溶液が高濃されて溶液中の銅イオンが 1000 ppm 位に減ると電解効率が低くなる。本発明の場合に銅イオンが 500 ppm 以下まで低濃度化したとき電解を中止する。さらに貴化銅を含有する貴化金属溶液の場合に溶液において

$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$  となり

$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 4\text{CN}^-$  なる問題をし

$\cdot\text{CN}^- + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e$

となつて貴化銅は生成して分離される。また本発明の特長的問題として高濃液の上昇部を生ずると共に脱着面での濃度分離が発生しない乱流となつてゐるため CN 又は CNO ガスの発生は著しく低減性を伴わずに外槽 31 に投入する。一方脱着は高濃度において

$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}(\text{金属})$  の反応により Zn が還元され金属として回収される。さらに電解槽（内槽）内では高濃として高濃ノズルの液面が増加してくる。電解条件としての電解の電流密度は低減



第 2 表

試 験 No.	電解液中の Cu (mg/l)	電解液中の CN (mg/l)	pH	電 流 A	電 圧 V	電解効率 %
0	1000	3200	10.3	1.8	6	
0.3	—	—	10.9	1.6	10	1.6
4.0	1700	—	10.6	1.6	7	
4.0	1700	—	10.3	1.6	7	
8.25	—	—	—	1.7	6	
3.4	—	—	10.0	1.7	6	
4.0	1670	3200	—	1.7	6	
12.0	738	1100	9.0	1.7	6	4.7

第 3 表

試験人 氏名	試験機 No.	銅イオン濃度 mg/l		電解停止時 銅濃度		電解効率 %		電解液中 Cu ppm		電解液中 Cu ppm	電解液中 Cu ppm
		Cu ppm	Cu ppm	Cu ppm	Cu ppm	A	g	g	g		
	1	900	3230	720	1006	60	90.5	13.5	13.5	< 1	< 1
	2	180	4060	790	1316	60	97.3	1.9	1.9	< 1	< 1
	3	400	3730	810	1176	100	94.0	1.0	1.0	< 1	< 1
	4	400	3830	960	996	100	93.3	1	1	< 1	< 1
	5	620	3160	1090	1636	100	93.7	1.3	1.3	< 1	< 1

特記事項—57177(5)

この結果、電流 2.5 A で金属銅 1.12 g を回収し、化合物としてのシアニド濃度を約 1/2 以下せしめることが出来た。したがって本発明方法を低濃度廃液の電解処理を行なつても、しかも電流効率が 5~7% と低くとも目的を達成することが出来た。

## 実施例 3

従来製めつき工場中の第 1 図の作業浴液回収槽 2 からの銅屑廃液を搬送し高濃度電解装置 (1) に導入して電解処理し、電解終了後の槽内 (31、32) 処理水を酸液中和槽に導入して酸液中和処理した。このときの電解装置としては外槽 31、内槽 32 の容量がそれぞれ共に 550 L のものを用い、電極として陽極板材質を鉛とし、陰極板材質を銅とし、その面積を 60 cm<sup>2</sup> とした。電解電流を 40~120 A とし、電解液循環速度を 5 L/min とした。この結果を第 3 表に示す。

本発明の方法を、クロリン酸銅メッキ、シアニドメッキ、シアニド化銅メッキ、銅電解エントングまたはプラスチックめつきの特殊めっきアンモニア溶液処理、シアニド化金メッキ、酸性金メッキ、エウロフ化メッキメッキ処理スズメッキ、更には各種合金メッキ等の工場から排出される濃度を廃液の処理にも適用し得るし、本発明の目的である高濃度廃液を電解処理して、電解液イオン及び（又は）化合物を回収する一方法と水の汚染源回収を行なうことが出来るので公害防止と省資源の両面が図られ得る。

## 4 図面の簡単な説明

添付第 1 図は本発明の方法を実施するためのフローシートである。

(1) ----- 作業浴槽、水洗槽、水洗水循環回収イオン交換装置からなる工組（工場）、

1 ----- 主槽（作業浴槽）；

2 ----- 作業浴液回収槽；

3 ----- 停止水洗槽又は固分式多段逆流槽 / 水洗槽；

図53-57177 (7)

4-----回分式 段間流水洗の第2 目の水洗槽  
又は連続式多段間流水洗の第1 目ある  
いは2 目の水洗槽；

5-----水洗水循環回収イオン交換装置；

6, 7, 8, 9, 10, 18, 14-----

配管又は配管の導管路；

11-----水洗配水の導管路；

12-----水洗水回収導管路；

(II)-----二重槽構成脱離処理系；

21-----二重槽の外槽；

22-----二重槽の内槽；

23-----直流電流電源；

24-----陽極；

25-----陰極；

26, 27-----高濃度苛性液の逆流出口；

28, 30, 32-----高濃度（苛性）高濃度抽出

導管路；

29-----加圧移送ポンプ；

31-----配管；

33-----乱流発生ノズル管；

34-----内周浮力防止流路管；

35-----液面監視管；

36-----電解処理済み液導管路；

38-----電極板保持部

(III)-----陰極中和、脱塩処理と処理済み水回収  
路；

41-----陰極中和処理槽；

42, 43-----処理済み水回収路；

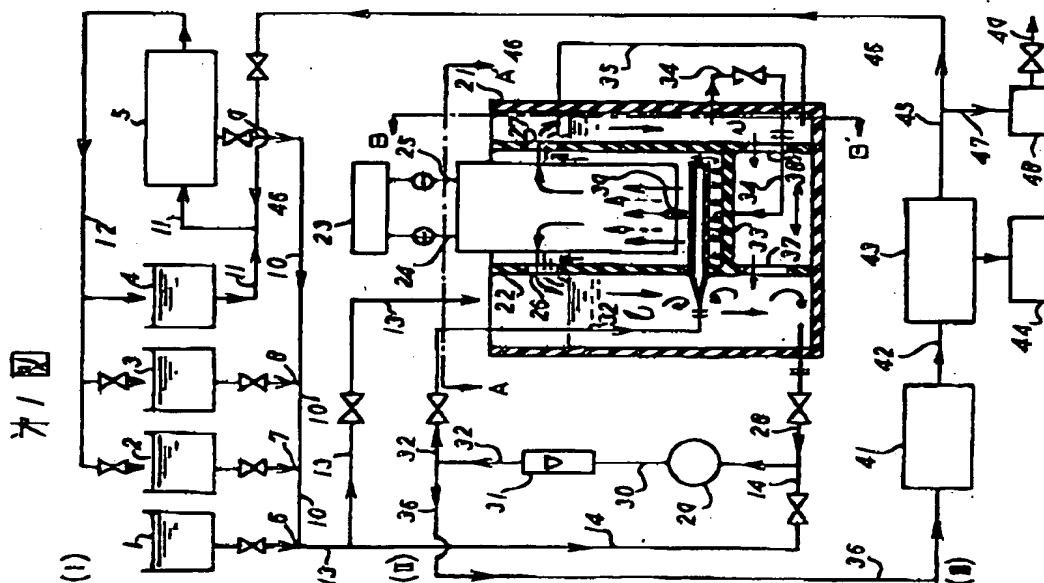
44-----回分式脱離装置；

45-----電気伝導管；

46, 47, 48-----導管路；

49-----高濃度水収流監視装置。

第2図は第1図の矢印A-A'とB-B'との部分  
の断面図である。





特種吧53- 57177(8)

图2

